

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259710

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C08J 5/22

B01J 39/20

C25B 13/08

H01M 8/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-069469

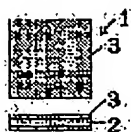
(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 28.03.1995

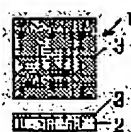
(72)Inventor : KUHATA MITSURU
OKA YOSHIO

(54) ION-EXCHANGE MEMBRANE

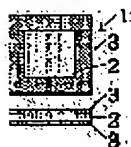
(a)



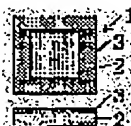
(b)



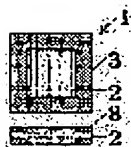
(c)



(d)



(e)



(f)



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ion-exchange membrane for fuel cells which is excellent in strength and ion-exchange capacity by reinforcing a membrane consisting only of an ion-exchange resin with a stretched film having pores filled with an ion-exchange resin, the stretched film being disposed at least on the periphery of the membrane.

CONSTITUTION: A membrane 2 consisting only of an ion-exchange resin is reinforced by disposing, on at least the periphery thereof, a stretched film 3 having pores filled with an ion-exchange resin to obtain the ion-exchange membrane 1. The film 3 can be disposed in six ways: (a) the membrane 2 is sandwiched between two sheets of the film 3; (b) the film 3 is disposed on one

side of the membrane 2; (c) the film 3 is disposed on the whole surface of one side of the membrane 2 and on the periphery of the other side; (d) the film 3 is disposed on the periphery of one side of the membrane 2; (e) the film 3 is disposed on the periphery of each side of the membrane 2; and (f) the film 3 is disposed so as to surround the periphery of the membrane 2.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259710

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/22			C 0 8 J 5/22	
B 0 1 J 39/20			B 0 1 J 39/20	F
C 2 5 B 13/08			C 2 5 B 13/08	
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	P
10/40			10/40	B
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-69469

(22) 出願日 平成7年(1995)3月28日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 久畑 満

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 岡 良雄

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

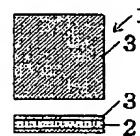
(54) 【発明の名称】 イオン交換膜

(57) 【要約】

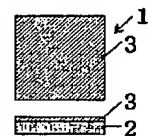
【構成】 イオン交換膜において、孔内にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜を使用してイオン交換樹脂のみからなる膜を補強する。

【効果】 本発明のイオン交換膜は、延伸多孔膜によってイオン交換樹脂が補強され、イオン交換樹脂の膨張・収縮の繰り返しに起因する該イオン交換膜の破損を防止できる。また、イオン交換膜全体に対する補強材の含有率が低く、さらに用いる多孔質が延伸多孔膜であるため、気孔率が高く、補強部分においてもイオン交換樹脂の占有率が高くなり、イオン導電性にも優れた交換膜を提供することができる。

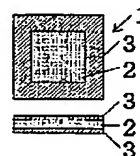
(a)



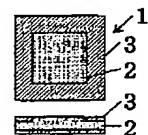
(b)



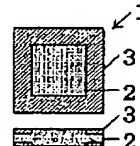
(c)



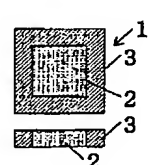
(d)



(e)



(f)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン交換樹脂のみからなる膜と、該イオン交換樹脂のみからなる膜の少なくとも外縁部に孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜を有して成るイオン交換膜。

【請求項 2】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜によりイオン交換樹脂のみからなる膜を挟持した請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 3】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜が、イオン交換樹脂のみからなる膜の片面のみに接している請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 4】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜が、イオン交換樹脂のみからなる膜の一方の面全面およびもう一方の面の外縁部に接している請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 5】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜をイオン交換樹脂のみからなる膜の片面の外縁部にのみ設けた請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 6】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜をイオン交換樹脂のみからなる膜の両面の外縁部に設けた請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 7】 孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜がイオン交換樹脂のみからなる膜の外縁部を包囲している請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 8】 該延伸多孔膜がフッ素樹脂からなる請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のイオン交換膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池および 2 次電池並びに電気分解などに使用するイオン交換膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 「イオン交換膜」(八幡屋 正著、共立出版)に記載されているように、イオン交換樹脂は機械的に脆いため、補強材の中にイオン交換樹脂を分散させた形のイオン交換膜がある。この様な分散形の該イオン交換膜は、例えば既製のイオン交換樹脂を粉砕して得られる 1 μm 程度の粉体を補強材と混合するか、または流動性のある補強材に混合分散させたものをプレス成型して製造される。補強材としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの種々の熱可塑性ポリマーが使用される。さらに、別法としては、イオン交換樹脂粒子を容器内の平板上に置いて真空脱気した後、重合性モノマーで含浸して重合する方法も知られている。

【0003】 しかしながら、イオン交換樹脂体積は、周囲の溶液の濃度によって膨潤・収縮して変化するため、補強材の量が少ないほどイオン交換膜の化学的性質および低抵抗などの電気化学的性質は優れたものになるが、機械的性質は脆弱化する。

【0004】 さらに、高分子電解質型燃料電池のセル構造では、従来、「ジャーナル・オブ・パワー・ソースズ (Journal of Power Sources)」(29、367~387 頁、1990 年)に示されているように、イオン交換膜 11 を直接ガasket 103 で挟みこんでおり、ガス拡散電極 104 の外側に、集電体 105、外部端子付集電体 106 および外部端子付集電体用ガasket 109 が配置され、それらを囲んで支持体 108 が設けられ、それを通してガス出入口 107 が設けられていた(図 4 参照)。燃料電池全体は、端板 110 と締結具 111 (例えば、ボルト、ワッシャおよびナット)により一体に保持されている。このような構造の装置を使用した場合、該イオン交換膜 11 に破壊が生じることがあった。破壊したイオン交換膜を調べてみると、接合するガス拡散電極 104 の端部に相当するイオン交換膜 11 の外縁部で破壊が生じていることが分かった。これは、電池の電気化学的反応などに起因する温度変動や含水率の変動により、ガス拡散電極とイオン交換膜の間に応力が生じ、該応力が接合するガス拡散電極の端部に相当するイオン交換膜の外縁部に集中するためと考えられる。そこで、上記欠点を改良すべく、特開平第 6-29032 号に示されるように、延伸により作成された高分子多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂からなるイオン交換膜(高分子電解質膜)が提案されており、膜の強度が大きく向上している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 燃料電池および 2 次電池並びに電気分解などでは使用する電流密度を大きくし、エネルギー効率を高める必要があり、イオン交換膜のさらなる低抵抗化、すなわちイオン交換容量の向上が課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、イオン交換樹脂を空孔内に保持した多孔膜を用いて、イオン交換樹脂のみからなる膜を部分的に補強することにより、機械的強度に優れ、かつイオン交換容量の大きなイオン交換膜を作製できることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、イオン交換樹脂のみからなる膜を孔内にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜で部分的に補強することにより、機械的および電気化学的性質に優れた高分子電解質型燃料電池用イオン交換膜を提供するものである。さらに、本発明は、前記延伸多孔膜が既知のフッ素樹脂からなるイオン交換膜を提供するものである。

【0007】 本発明のイオン交換膜の構造を、添付図面を参照して説明する。図 1 に、本発明のイオン交換膜の構造に関する 6 態様の平面図および断面図を示す。図 1

(a) は孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜 3 がイオン交換樹脂のみからなる膜 2 を挟持しているイオン交換膜 1、(b) は孔中にイオン交換樹脂を保持した

延伸多孔膜3がイオン交換樹脂のみからなる膜2の片面のみに接しているイオン交換膜1、(c)は孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜3をイオン交換樹脂のみからなる膜2の一方の面全面およびもう一方の面の外縁部に接しているイオン交換膜1、(d)は孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜3をイオン交換樹脂のみからなる膜2の片面の外縁部にのみ設けたイオン交換膜1、(e)は孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜3をイオン交換樹脂のみからなる膜2の両面の外縁部に設けたイオン交換膜1を、さらに(f)は孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜3がイオン交換樹脂のみからなる膜2の外縁部を包囲しているイオン交換膜1をそれぞれ示している。

【0008】本発明の高分子電解質型燃料電池用イオン交換膜の延伸多孔膜以外の各要素の材質は、従来の燃料電池の場合と同様であってよい。

【0009】本発明に使用する延伸多孔膜の材料としては、100℃程度の耐熱性があり、ガス拡散電極の成分などと反応しないものであれば任意に選択できるが、例えばポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと示す)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。なかでも、フッ素樹脂は化学的に安定なため特に好ましい。延伸多孔膜の製造方法としては、既知の多孔体形成法および延伸成型法が使用されてよいが、結晶融点以下の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで延伸状態のまま結晶融点以上の温度に加熱することにより3次元の網目構造を得る方法が好ましい。また、延伸多孔膜の気孔の内径は、イオン交換樹脂粒子を取り込むため、0.1ないし10μmの範囲が好ましく、また、その気孔率はイオン交換樹脂をより多く含有し、かつ膜強度を保つため、50~95%が好ましい。さらに、延伸多孔膜の厚さは特に限定されないが、通常、10~200μmである。図2には、本発明のイオン交換膜を適用した高分子電解質型燃料電池の一具体例の断面図を示す。図中、イオン交換膜101は、その周辺部をガス拡散電極104およびガasket103により両側から挟持されている。

【0010】

【作用】

(1) 本発明のイオン交換膜は、イオン交換樹脂をその孔中に保持した延伸多孔膜でイオン交換樹脂のみからなる膜を部分的に補強しているため、該イオン交換膜を適用した高分子電解質型燃料電池等の運転中の状況変化に起因して生じるイオン交換膜の破損を防止でき、さらに前記イオン交換膜は高いイオン交換容量を有するため高い電気化学的性質を有し得る。

(2) また、図2に示すようにガasket103で締め付けを行う部分はイオン交換膜101のみの場合と比べて高い強度を有する構造となっており、ガasketの締

め付けによっては破損しない。さらに、ガス拡散電極104がイオン交換樹脂のみからなる膜202および延伸多孔膜203の両方にまたがって接合または接触しているため、該電極物質がイオン交換樹脂のみからなる膜202と延伸多孔膜203との境界での機械的な強度をさらに補強する。

(3) 一方、補強材が多い場合には、イオン交換容量が減少し、イオン交換膜の電気伝導率が低下するため、電気特性も低下する。しかしながら、本発明の構造は、特に必要なイオン交換膜の表面および外縁部のみを補強することにより該イオン交換膜全体に対する補強材の占有体積を最小限に止め、かつ延伸した多孔膜を使用することにより気孔率が大きいため、孔中に取り込まれるイオン交換樹脂の量が増量でき、その結果、電気伝導率の低下が抑えられる。

(4) 上記利点に加えて、延伸成形した高分子多孔膜は、3次元の網目構造を有するため、伸縮性がある。したがって、孔中にイオン交換樹脂を保持した高分子電解質膜である延伸多孔膜はイオン交換樹脂の膨潤・収縮に応じて伸縮するため、該イオン交換樹脂と該延伸多孔膜との界面での剥がれが生じ難くなり、延伸多孔膜の破損が防止できる。さらに、2軸延伸成形した延伸多孔膜を使用する場合は、3次元の網目構造がさらに発達しているため、孔中にイオン交換樹脂を保持した2軸延伸多孔膜は、膨潤・収縮に応じてより大きく伸縮するため、該イオン交換樹脂と該延伸多孔膜との界面での剥がれが一層生じ難くなり、そのため延伸多孔膜の破損防止効果が増大する。

以下に、本発明のイオン交換膜についての実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】

【実施例】

実施例1

イオン交換樹脂の原料としてスチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体(スチレン:ジビニルベンゼン=20:1)を用い、ガラス板(8cm×8cm)にPTFEからなる延伸多孔膜(8cm×8cm、膜厚15μm:気孔率70%)を貼付したものを2枚を用意し、該延伸多孔膜の面同士を向かい合わせて重ね(ギャップ幅:55μm)、さらにそれらの間に上記液体を注入した。この状態で共重合を行い(条件:60℃で1時間加熱)、図1(a)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸(使用量:15mL)によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55μm)。

【0012】実施例2

実施例1と同様のイオン交換樹脂用原料の液体を用いて、ガラス板(8cm×8cm)にPTFE延伸多孔膜

(8 cm×8 cm、膜厚15 μm：気孔率70%)を貼付した。この該延伸多孔膜の面に何も貼付していないガラス板(8 cm×8 cm)を重ね(ギャップ幅：55 μm)、さらにそれらの間に上記液体を注入した。この状態で共重合を行い、図1(b)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

【0013】実施例3

PTFE延伸多孔膜(8 cm×8 cm、膜厚15 μm：気孔率70%)を2枚用意し、そのうち1枚の中央部に6 cm×6 cmの窓部を設けた。実施例1と同様のイオン交換樹脂用原料の液体を用いて、ガラス板(8 cm×8 cm)2枚に上記PTFE延伸多孔膜をそれぞれ貼付した後、該膜同士を向かい合わせて重ね(ギャップ幅：55 μm)、さらにそれらの間に上記液体を注入した。この状態で共重合を行い、図1(c)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

【0014】実施例4

実施例3と同様の窓部を設けたPTFE延伸多孔膜(8 cm×8 cm、膜厚15 μm：気孔率70%)を、実施例1と同様のイオン交換樹脂用原料の液体を用いて、ガラス板(8 cm×8 cm)に貼付した。その後、該延伸多孔膜の面に何も貼付していないガラス板(8 cm×8 cm)を重ね(ギャップ幅：55 μm)、さらにそれらの間に上記液体を注入した。この状態で共重合を行い、図1(d)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

【0015】実施例5

実施例3と同様の窓部を設けたPTFE延伸多孔膜(8 cm×8 cm、膜厚15 μm：気孔率70%)を2枚用意し、実施例1と同様のイオン交換樹脂用原料の液体を用いて、ガラス板(8 cm×8 cm)2枚にそれぞれ貼付した。その後、該膜同士を向かい合わせて重ね(ギャップ幅：55 μm)、さらにそれらの間に上記液体を注入した。この状態で共重合を行い、図1(e)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

【0016】実施例6

実施例3と同様の窓部を設けたPTFE延伸多孔膜(8

cm×8 cm、膜厚15 μm：気孔率70%)を、ガラス板(8 cm×8 cm)2枚で挟持し、実施例1と同様のイオン交換樹脂用原料の液体を該延伸多孔膜の窓部に注入した(ギャップ幅：55 μm)。この状態で共重合を行い、図1(f)に示す構造に固めた。固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜のPTFE延伸多孔膜の孔中には、イオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

10 【0017】比較例1

中央部分に6 cm×6 cmの窓部を設けたポリエチレン不織布(8 cm×8 cm、膜厚55 μm)をガラス板(8 cm×8 cm)2枚で挟持し、イオン交換樹脂用原料のとしてスチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体(スチレン：ジビニルベンゼン=20：1)を該不織布の窓部に注入し(ギャップ幅：55 μm)、この状態で共重合を行った。図3(f)に示す構造に固めた後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した。得られたイオン交換膜の不織布の繊維の間にはイオン交換樹脂が保持されていた(イオン交換膜厚55 μm)。

【0018】比較例2

イオン交換樹脂用原料としてスチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体(スチレン：ジビニルベンゼン=20：1)をガラス板(8 cm×8 cm)2枚の間に注入し(ギャップ幅：55 μm)、この状態で共重合を行った。共重合膜が固まった後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した(イオン交換膜厚55 μm)。

30 【0019】比較例3

イオン交換樹脂用原料であるスチレンとジビニルベンゼンの一部が共重合した状態にある液体(スチレン：ジビニルベンゼン=20：1)をPTFE多孔膜(膜厚55 μm)に含浸させた。該PTFE膜を55 μmのスペーサーを用いて2枚のガラス板(8 cm×8 cm)で挟持し、この状態で共重合を行った。共重合膜が固まった後、ガラス板を除去して、発煙硫酸によりイオン交換樹脂原料をスルホン化した(イオン交換膜厚55 μm)。

40 【0020】上記実施例および比較例により製造したイオン交換膜について、温度サイクルテストおよびイオン交換容量を測定した。温度サイクルテストは、以下のように行った。図3に、評価したセルの断面図を示す。上記8 cm×8 cm角のイオン交換膜31の中央から7 cm平方離れた外縁部に平パッキン32を載せて四角枠状の押え具を用いて該パッキンの上下を挟み、さらに6.5 cm×6.5 cm角の電極(市販のカーボンペーパーの片面に白金担持カーボンを付着させたもの)33の白金担持カーボン付着面を該イオン交換膜と向かい合わせて圧着する。次に、押え具の6箇所をボルト/ナットで固定し、70℃の純水中と20℃の純水中に交互に10

回浸漬する。その後、イオン交換膜のピンホールの有無を目視により、さらに膜の一方の面より窒素ガスを用いて加圧（ 0.5 kgf/cm^2 ）した後、もう一方の面への窒素ガスの漏れの有無により、観察し、評価する。一方、イオン交換容量は、以下のようにして測定を行った。上記実施例および比較例において、イオン交換膜として機能させる部分すなわち電極（ $6.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm}$ ）が圧着する部分を切り取る。スルホン酸（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）型の膜を一定量の塩化カリウム（ 1 N ）水溶液に入れて平衡とし、その溶液中に生じた塩化水素を 0.1 10 N の NaOH 水溶液（力価 $= f$ ）で指示薬としてフェノールフタレインを用いて滴定し、次式より算出する。

【0021】

表 1. 温度サイクルテストおよびイオン交換容量の比較

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
温度サイクルテスト ピンホールの数 (10枚中)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	10/10	0/10
イオン交換容量 (meq)	2.6	2.7	2.8	2.9	2.9	3.0	2.6	3.0	2.4

【0024】

【発明の効果】本発明のイオン交換膜は、延伸多孔膜によってイオン交換樹脂のみからなる膜が補強され、イオン交換樹脂の膨張・収縮の繰り返しに起因する該イオン交換膜の破損を防止できる。また、イオン交換膜全体に対する補強材の含有率が低く、さらに用いる多孔質が延伸多孔膜であるため、気孔率が高く、補強部分においてもイオン交換樹脂の占有率が高くなり、イオン導電性にも優れた交換膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のイオン交換膜の構造の 6 態様を示す平面図および断面図である。

【図 2】 本発明のイオン交換膜を適用した高分子電解質型燃料電池の断面図である。

【数 1】

$$\text{イオン交換容量} = \frac{0.1 \cdot f \cdot X}{W} \quad (\text{ミリ等量/グラム})$$

ここで、 X は滴下量 (mL)、 W はカリウム塩状態における乾燥質量 (g) とする。ただし、補強材を含有する膜では、補強材部分を含めた乾燥重量を基準とする。

【0022】上記の評価結果を表 1 に示す。表 1 から、本発明のイオン交換膜は、従来のイオン交換膜に比べて、機械的強度および電気化学的性質の面で優れていることが判った。

【0023】

【表 1】

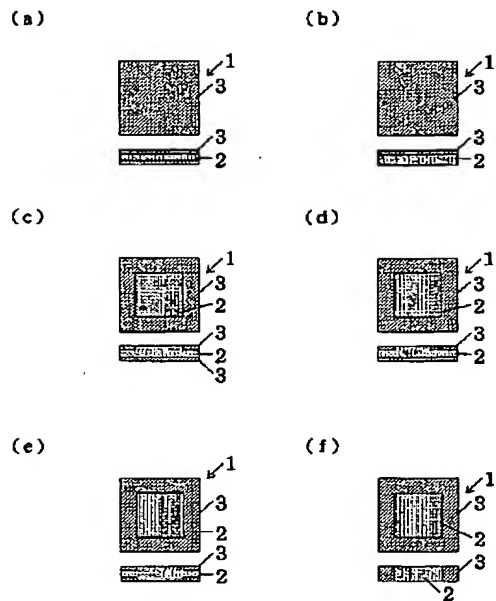
【図 3】 本発明のイオン交換膜の温度サイクルテスト用セルの断面図である。

【図 4】 従来の高分子電解質型燃料電池の断面図である。

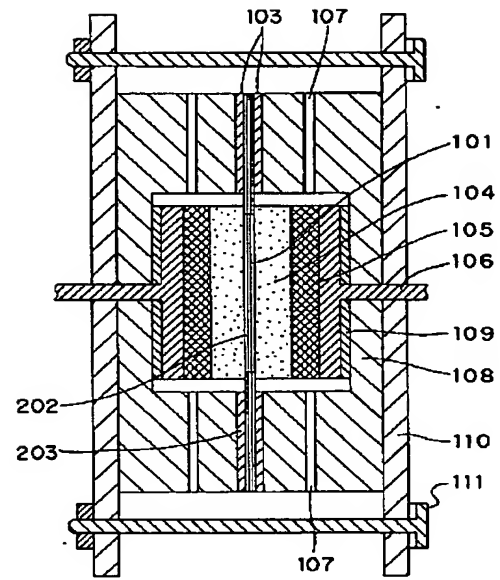
【符号の説明】

1、11、101、31…イオン交換膜、2、202…イオン交換樹脂のみからなる膜、3、203…孔中にイオン交換樹脂を保持した延伸多孔膜、103…ガスカート、104…ガス拡散電極、105…集電体、106…外部端子付集電体、107…ガス出入口、108…支持体、109…外部端子付集電体用ガスカート、110…端板、111…締結具、32…平パッキン、33…ガス拡散電極。

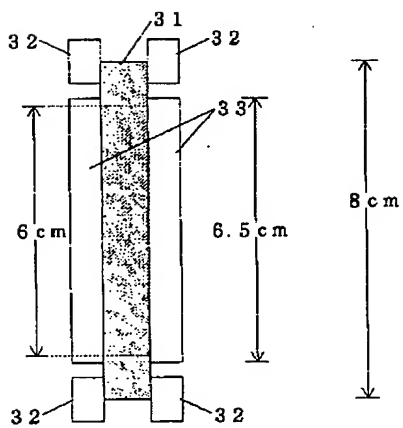
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

